

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 39 b5, 41/02

⑩
⑪

Offenlegungsschrift 1808 130

⑫
⑬
⑭Aktenzeichen: P 18 08 130.6
Anmeldetag: 9. November 1968
Offenlegungstag: 4. Juni 1969

Ausstellungsriorität: —

⑯
⑰
⑱
⑲Unionspriorität
Datum: 9. November 1967
Land: V. St. v. Amerika
Aktenzeichen: 681919⑳
㉑
㉒
㉓Bezeichnung: Flammenbeständige Polyamide
Zusatz zu: —
Ausscheidung aus: —
Anmelder: Monsanto Company, St. Louis, Mo. (V. St. A.)

Vertreter: von Schumann, Dipl.-Ing. Heinz, Patentanwalt, 8000 München

㉔

Als Erfinder benannt: Tierney, Paul Aloysius, Ballwin; Hedrick, Ross Melvin, St. Louis; Mo. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1808 130

PATENT- u. RECHTSANWALT
DIPL.-ING. H. VON SCHUMANN

1808130

Bayer. Hypotheken- und Wechselbank München,
Konto Nr. Mx 6342
Postscheckkonto: München 49463

8 München 22, Widenmayerstraße 5
Telegrammadresse: Protector München
Telefon: 224893

9. NOV. 1960

MONSANTO COMPANY

St. Louis 66

Missouri, USA

Flammenbeständige Polyamide

In dem einen Aspekt betrifft die Erfindung flammfeste Polyamidmassen. In einem anderen Aspekt betrifft sie ein Polymerisationsverfahren zur Herstellung flammfester Polyamidmassen.

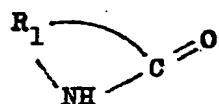
Zum Flammfestmachen von Harzmassen benutzt man zahlreiche halogenierte organische Verbindungen, phosphorhaltige Verbindungen wie beispielsweise organische Phosphorsäureester, Hydroxsäuren und Salze sowie sonstige Verbindungen wie auch Gemische dieser Stoffe. Viele dieser Zusatzstoffe eignen sich auch zur Erhöhung der Flammfestigkeit von Polyamiden. Will man die Flammenempfindlichkeit von Polyamiden in nutzbringender Weise herabsetzen, so muß man die flammenhemmenden Zusatzstoffe für gewöhnlich allerdings in so hohen Mengenanteilen einsetzen, daß sich dies nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt und mit einer drastischen Steigerung der Herstellungskosten für das Endprodukt verbunden ist. Auch können viele der bekannten flammenhemmenden Zusatzstoffe wegen ihrer polymerisationshemmenden Wirkung nicht in ein Lactam-Monomersystem eingebracht werden, das einer basenkatalysierten, im wesentlichen in Abwesenheit von Wasser vorgenommenen Polymerisation unterworfen

909823 / 1114

werden soll. Die Schaffung einer Polyamidmasse mit ausgezeichneten Flammfestigkeitseigenschaften in Verbindung mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften wäre daher äußerst vorteilhaft. Es wäre darüber hinaus besonders vorteilhaft, wenn eine solche Masse bei tragbarem Kostenaufwand hergestellt werden könnte.

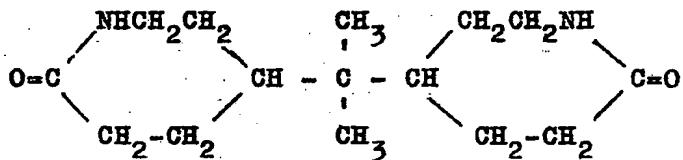
Die Erfindung bezieht sich auf verstärkte, flammenbeständige Polyamide und auf ein Verfahren zu deren Herstellung. In ihrem einen Aspekt betrifft die Erfindung flammenbeständige Polymermassen, die ein Polyamid, mindestens 20 Volumprozent eines anorganischen Füllstoffmaterials sowie etwa 2 bis etwa 40 Gewichtsprozent, bezogen auf die Polyamidmenge, an einem flammwidrigen Material enthalten, bei dem es sich um Antimonoxyd, einen hochhalogenierten Kohlenwasserstoff, einen Phosphorsäureester mit einwertigen Kohlenwasserstoffresten oder um ein Gemisch dieser Stoffe handelt. In einem anderen Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer flammenbeständigen Polymermasse, dessen Verfahrensschritte im einzelnen die Bereitung einer Mischung aus einem monomeren Lactam, einem anorganischen Füllstoffmaterial in einem Anteil von mindestens etwa 20 Volumprozent und aus einem flammwidrigen Material in einem Anteil von etwa 2 bis etwa 40 Gewichtsprozent, bezogen auf die Lactammenge, wobei es sich bei diesem Material um Antimonoxyd, einen hochhalogenierten aromatischen Kohlenwasserstoff, einen Phosphorsäureester mit einwertigen Kohlenwasserstoffresten oder um ein Gemisch dieser Stoffe handelt, und die Durchführung einer basenkatalysierten, im wesentlichen in Abwesenheit von Wasser vorgenommenen Polymerisation des Lactams in der Mischung sind.

Die in diesem Rahmen in Betracht kommenden Polyamide lassen sich jeweils in die eine von zwei großen Gruppen einreihen. Die eine dieser Gruppen umfaßt die Polylactame, die durch Polymerisation eines Lactammonomeren der Formel



gebildet sind, wobei R_1 einen Alkylenrest mit 3 bis 12 oder mehr Kohlenstoffatomen, vorzugsweise jedoch mit 5 bis 12 Kohlenstoffato-

men bezeichnet. Ein bevorzugtes Monomeres ist ϵ -Caprolactam. Außer dem ϵ -Caprolactam gehören zu diesen Lactammonomeren auch α -Pyrrolidon, Piperidon, Valerolactam, andere Caprolactame als das ϵ -Isomere, Methylcyclohexanonisoxime, Capryllactam, Cyclodecanonisoxim, Lauryllactam und dergleichen. Ein Polyamid, auf das die Erfindung Anwendung finden kann, ist Polycaprolactam, allgemein unter der Bezeichnung Nylon 6 bekannt. Andere, in diesem Rahmen verwendbare Polylactame sind beispielsweise Polyundecanolactam und Polylauryllactam. Ebenfalls in Betracht kommen die Mischpolymerisate zweier oder mehrerer der obigen oder ähnlicher Lactammonomeren wie ebenso aber auch Mischpolymerisate mit 50 oder mehr Prozent Lactam und einem geringeren Mengenanteil eines anderen, nach dem Reaktionsmechanismus eines anionischen, basenkatalysierten Polymerisationsvorganges polymerisierbaren Monomeren als Ausgangsstoffen. Als Beispiele hierfür sind die Mischpolymerisate von Caprolactam mit Capryllactam, Mischpolymerisate von Caprolactam mit Lauryllactam und Mischpolymerisate von Pyrrolidon mit Piperidon oder Caprolactam zu nennen, wie gleichfalls auch Mischpolymerisate eines Lactams mit einem Bis-lactam etwa der folgenden Struktur:



Die zweite Gruppe von Polyamiden umfaßt diejenigen Polymeren, die durch Polykondensation von Dicarbonsäuren mit Diaminen gebildet sind, wobei eines der wichtigsten Polymeren dieser Gruppe das Polyhexamethylenadipinsäureamid (Nylon 66) ist. Andere, ähnliche Polyamide sind unter anderem auch die aus mehrwertigen Aminen wie etwa Propylendiamin, Hexamethylenediamin und Octamethylenediamin und aus mehrbasischen Carbonsäuren wie Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure und Dodecanedisäure gebildeten. Ein bemerkenswertes Beispiel ist hier das Polyhexamethylenebacinsäureamid (Nylon 610). Ebenfalls mit einbegriffen sind die Mischpolymerisate oder Polymerisatgemische von Polyamiden der beiden obigen Gruppen. Die Mischpolymerisate oder Polymerisatgemische können sich jeweils aus Polyamiden der beiden vorgenannten Gruppen zusammensetzen oder

auch aus diesen Polyamiden und damit vereinbaren anderen Harzen. Im Rahmen der Erfindung kommen allerdings nur Mischpolymerisate oder Polymerisatgemische in Betracht, die mindestens 50 Gewichtsprozent Polyamid enthalten. Die bevorzugten Massen enthalten in den meisten Fällen mindestens 90 Gewichtsprozent Polyamid in der Harzphase. Als Beispiele solcher Harze, die sich für rein mechanische Gemische oder für Mischpolymerisate mit Polyamiden eignen, seien Polypolypropylen, Polyäthylen, Polystyrol, Polyacrylnitril, Polybutadien, acrylnitrilhaltige Kautschuke, Styrol-Acrylnitril-Mischpolymerisate und Polyphenylenoxyd genannt.

Die Polyamide können linear oder vernetzt sein. Ein vernetztes Polyamid zeigt eine gewisse Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Schlagfestigkeit, doch sind im Rahmen der Erfindung durchaus auch die linearen Polyamide ins Auge zu fassen. Der im Einzelfall zulässige maximale Vernetzungsgrad der Polymersubstanz hängt von dem jeweiligen Verwendungszweck der fertigen Masse ab. Bei einem mäßigen Vernetzungsgrad erhält man Massen mit hoher Schlagfestigkeit und etwas verringerten Werten der Biegefestigkeit und des Biegemoduls. In der Einstellung des Vernetzungsgrades hat man also eine Verfahrensvariable zur Hand, die bei der Herstellung des Polyamids in vielerlei Hinsicht ein gezieltes Vorgehen erlaubt, so daß schließlich eine Masse mit den erwünschten Eigenschaften erhalten wird. Geeignete Vernetzungsmittel sind nach dem Stand der Technik bekannt und können hierbei in der üblichen Weise eingesetzt werden. Zwei Verbindungen, die zu diesem Zweck benutzt wurden, sind Polyäthylenimin und Tetra-(3-aminopropoxymethyl)-methan. Außerdem lässt sich die Vernetzung in der hier beschriebenen Weise mit Hilfe eines Kupplungsmittels durch Hydrolyse von Silanolgruppen unter Bildung von Siloxanbindungen, d. h. also Bindungen des Typus $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, durch Verwendung eines polyfunktionalen Aktivators bei einer Lactampolymerisation, so beispielsweise etwa eines Di- oder Triisocyanats, oder durch Einbringen eines Polymeren wie Polyisopropylacrylsäureamid oder Polymethacrylsäuremethylester herbeiführen.

Die erfindungsgemäßen Polymermassen können nicht mehr als maximal 80 Volumprozent eines Polyamidharzes als Bindemittel ent-

halten. Dies hat seinen Grund darin, daß sich der Anteil des Füllstoffs auf mindestens 20 Volumprozent belaufen muß. Die erfindungsgemäßen Massen enthalten vorzugsweise mindestens 10 Volumprozent, besonders bevorzugterweise aber mindestens 20 Volumprozent Polyamidharz. Doch kommen andererseits im Rahmen der Erfindung auch solche Massen in Betracht, die beispielsweise zu 98 oder mehr Prozent aus Glasgewebematten bestehen, die schichtenweise durch Polyamidharz als Bindemittel in einem Anteil von 2 Prozent miteinander verbunden sind.

Die Bezeichnung Füllstoff bezieht sich hier auf diejenigen normalerweise festen, nichtpolymerisierbaren, in Teilchenform vorliegenden Stoffe, deren gesonderte Partikel beim Einbringen in ein Polymeres oder in ein polymerisierendes Monomerum sowie unter den zum Verformen der Mischungsmasse zu einem festen Fertigerzeugnis erforderlichen Verfahrensbedingungen als diskontinuierliche Phase existenzfähig sind und als solche erhalten bleiben. Die Bezeichnung verstärkend wirkendes Addukt bezieht sich auf ein Umsetzungsprodukt eines Füllstoffs mit einem Kupplungsmittel.

Als anorganische Füllstoffmaterialien sind im Rahmen der Erfindung zahlreiche Mineralien, Metalle, Metalloxyde, Metallsalze wie etwa die Metallaluminate und Metallsilicate, andere siliciumhaltige oder kieselsäureähnliche Stoffe und Gemische von Materialien dieser Art verwendbar. Ist eine stärkere Feuchtigkeitseinwirkung in Rechnung zu stellen, so ist es zur Entfaltung der vollen Wirksamkeit des Füllstoffmaterials eine unabdingbare Voraussetzung, einen Füllstoff zu wählen, der allenfalls nur geringfügig in Wasser löslich ist, wobei ein Löslichkeitswert von etwa 0,5 Gramm pro Liter nicht überschritten werden soll. Falls die fertige Masse allerdings für einen Verwendungszweck vorgesehen sein sollte, bei dem eine eventuelle Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Materials keine Probleme aufwirft, so können auch stärker lösliche Füllstoffmaterialien Verwendung finden. Allgemein eignen sich diejenigen harten Stoffe mit hohem Modul gut als Füllstoffe für die erfindungsgemäßen Polymermassen, die schon von vornherein eine alkalische Oberflächenbeschaffenheit besitzen oder aber durch Behandlung mit einer Base erlangen können. Unter einem hohen Modul ist in diesem Zusammenhang ein Yeungsscher Elastizitätsmodul zu verstehen, der

mindestens doppelt so hoch ist wie der der Polyamid-Grundmasse. Geeignete, besonders bevorzugte anorganische Füllstoffe weisen einen Youngschen Modul von 700 000 kg/cm² auf. Zahlreiche anorganische Stoffe zeichnen sich durch die Verbindung der beiden erwünschten Eigenschaften, nämlich eines hohen Elastizitätsmoduls und einer alkalischen Oberflächenbeschaffenheit aus, und diese Stoffe stellen daher in ihrer Gesamtheit eine Klasse vorzugsweise benutzter Füllstoffmaterialien dar. Da die Metallsilicate und siliciumhaltigen Stoffe die erwünschte alkalische Oberflächenbeschaffenheit für gewöhnlich ohnehin besitzen oder doch leicht erlangen können, und da sie sich ferner auch durch hohe Modulwerte auszeichnen, die eindeutig über dem für die bevorzugten Materialien zulässigen Mindestwert liegen, kommt als bevorzugtes Gemisch ein solches in Betracht, das einen höheren Anteil an Metallsilicaten oder siliciumhaltigen Stoffen enthält, nämlich einen Anteil von mehr als 50 Gewichtsprozent.

Stoffe von dieser Beschaffenheit werden bevorzugt, weil sie leicht an das Polymere gekuppelt werden können, worauf nachstehend noch näher einzugehen sein wird. Nichtsdestoweniger können als verstärkend wirkende Stoffkomponente aber auch andere Substanzen wie beispielsweise Tonerde, Al₂O₃, eingesetzt werden, die mit Hilfe eines der hier verwendeten Kupplungsmittel nicht leicht mit einem Polyamid zu kuppeln sind, und zwar können diese Stoffe dann entweder für sich allein oder vorzugsweise in Kombination mit anderen Stoffen, die dem Kupplungsvorgang eher zugänglich sind, in einem kleineren Mengenanteil, d. h. in einem Prozentanteil von weniger als 50 Prozent der Gesamtmenge des Füllstoffmaterials, benutzt werden. Ein solcher Stoff, mit dem Tonerde zur Herstellung eines verstärkenden Addukts vermischt werden kann, ist beispielsweise Feldspat. Feldspat lässt sich in eines der im Rahmen der Erfindung bevorzugten Verstärkungsmittel überführen und ein Feldspat-Tonerde-Gemisch ist gleichfalls verwendbar. Andere, für die Umwandlung in Verstärkungsmittel besonders bevorzugte Stoffe sind unter anderem Wollastonit, ein Calciummetasilicat; Mullit, ein Aluminiumsilicat; Calcium-Magnesium-Silicate; und ein Aluminiumsilicat der Zusammensetzung Al₂SiO₅ mit nadelförmigen Teilchen. Als verwendbare anorganische Stoffe, die in Verstärkungsmittel umgewandelt werden können,

sind weiterhin zu nennen: Quarz und andere Formen des Silicium-dioxyds oder kieselsäurehaltiger oder -ähnlicher Stoffe, so beispielsweise Silicagel, Glasfasern und -flocken, Asbest, Ruß, Graphit, Cristobalit, Calciumcarbonat und dergleichen; Metalle, wie etwa Aluminium, Zinn, Blei, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Titan, Zirkonium, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink; Metalloxyde im allgemeinen, so etwa die Oxyde der obigen Metalle; Schwermetallphosphate, -sulfide und -sulfate; und basische Mineralien und Mineralsalze wie beispielsweise Spodumen, Glimmer, Montmorillonit, Kaolinit, calcinierter Kaolinton, Bentonit, Hectorit, Beidellit, Attapulgit, Chrysolith, Granat, Saponit und Hercynit.

Die in diesem Zusammenhang benutzte Bezeichnung anorganisches Füllstoffmaterial oder einfach anorganischer Stoff bezieht sich auf Materialien wie die obenaufgeführten. Es sei vermerkt, daß in der Aufzählung geeigneter anorganischer Füllstoffe auch Ruß und Graphit aufgeführt sind. Die Bezeichnung anorganischer Stoff umfaßt hier außer den üblichen anorganischen Substanzen auch diejenigen kohlenstoffhaltigen Materialien, die sich dadurch auszeichnen, daß sie im wesentlichen keine Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen aufweisen, genauer gesagt, deren Gehalt an Wasserstoff geringer ist als 1,5 Gewichtsprozent. Besonders bevorzugt werden siliciumhaltige Stoffe, die typischerweise verhältnismäßig hitzebeständig sind und einen Schmelzpunkt über etwa 800°C, eine Mohs-Härte von mindestens 4 und eine Wasserlöslichkeit von weniger als 0,1 Gramm pro Liter aufweisen. Als Beispiele bevorzugter siliciumhaltiger Stoffe seien die folgenden Mineralien genannt: Feldspat, Quarz, Wollastonit, Mullit, Kyanit, Chrysolith, Cristobalit, Krokydolith, ein Aluminium-silicat der Formel Al_2SiO_5 mit nadelförmigen Teilchen, Spodumen und Granat. Die Anwesenheit dieser Mineralien in verstärkten Polyamid-massen ist aus verschiedenen Gründen besonders erwünscht. So zum Beispiel liefern sie Massen mit besserer Abriebfestigkeit, besserer Biegefestigkeit und besserem Biegemodul, besserer Zugfestigkeit und besserem Dehnungsmodul, besserer Schlagzähigkeit, besserer Formbeständigkeit in der Wärme und besserer Wärmeausdehnungsfestigkeit als die üblichen Tonfüllstoffe und anorganischen Pigmente, wie etwa feingeschlammte Kreide. Auch erlaubt eine Verwendung der vorerwähn-

ten Mineralien höhere Füllstoffgehalte, als sie beim Verarbeiten von Glasfasern möglich sind, was als wichtiger wirtschaftlicher Gesichtspunkt zu bewerten ist. Zudem können stark füllstoffhaltige Aufschlammungen von Lactammonomeren auf direktem Wege zu einer endgültig auspolymerisierten Form vergossen werden, so daß verschiedene Verfahrensschritte entfallen können, die bei glasfaser verstärkten Massen erforderlich sind.

Im obigen wurde auf die Möglichkeit der Verwendung von Metallen als geeigneten Verstärkungsmitteln verwiesen. Die Anwendung bestimmter Metalle wie beispielsweise Kupfer, Silber, Eisen und anderer verbürgt nicht nur eine hohe Festigkeit der verstärkten Polymermassen, sondern bringt außerdem auch noch gewisse zusätzliche Vorteile mit sich. Bei mäßigen bis hohen Gehaltsanteilen an Metallen kann die polymere Mischungsmasse elektrisch leitend gemacht werden, so daß man sie dann einem Elektroplattierungsvorgang unterwerfen kann, bei dem der aus der Mischungsmasse hergestellte Körper auf galvanischem Wege mit einer dünnen Schicht eines Metalls wie beispielsweise Chrom, Silber, Gold und dergleichen überzogen wird. Die Verwendung von Eisen- oder Stahlteilchen als Verstärkungsmittel vermag der polymeren Mischungsmasse magnetische Eigenschaften zu verleihen, wenn diese Teilchen in der Masse einer Richtwirkung ausgesetzt werden.

Die bevorzugten anorganischen Füllstoffe werden hier als teilchenförmige Materialien bezeichnet. Der Begriff "teilchenförmig" bezieht sich in diesem Zusammenhang auf Stoffe mit körnigen, blättchenartigen und nadelförmigen Partikeln, bei denen das Verhältnis der Länge zum Durchmesser bis etwa 25 zu 1 betragen kann. Vorzugsweise beläuft sich das Verhältnis der Teilchenlänge zum Teilchendurchmesser bei den benutzten anorganischen Stoffen auf einen Wert bis etwa 20 zu 1, besonders bevorzugterweise aber auf einen solchen bis etwa 15 zu 1. Demgegenüber bezieht sich der Begriff "faserartig" auf solche Teilchen, bei denen das Verhältnis der Länge zum Durchmesser größer ist als 25 zu 1 und für gewöhnlich sogar über 50 zu 1 liegt. Faserartige Füllstoffe können im Rahmen der Erfindung gleichfalls Verwendung finden. Wenngleich gekörnte Füllstoffe ebenso wie Füllstoffe mit nadelförmigen, blättchenförmigen

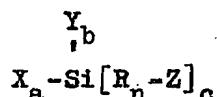
oder faserartigen Teilchen in Betracht kommen, so erfordert aber das Dispergieren in einem Polymeren in jedem Fall, daß die Füllstoffteilchen klein genug sind, um sie in die Polymergrundmasse, die den fertigen Formkörper bildet, einschließen zu lassen. Hat das Fertigerzeugnis beispielsweise eine Stärke von 6 Millimetern, so sollen die Füllstoffteilchen mindestens eine Dimension aufweisen, die eine Länge von etwa 6 Millimetern nicht überschreitet.

Der Anteil des Füllstoffs muß mindestens 20 Volumprozent der Gesamtmasse ausmachen. Bei geringeren Gehaltsanteilen wird die Flammfestigkeit eines daraus hergestellten Gegenstandes bedeutend herabgesetzt. Insbesondere ist in diesem Zusammenhang festzustellen, daß die Flammfestigkeit von Massen mit weniger als 20 Volumprozent Füllstoff in einem solchen Ausmaß beeinträchtigt wird, daß diese der hier als Kriterium eigens für diesen Zweck vorgesehenen Prüfung auch selbst dann nicht standhalten, wenn der feuerhemmende Stoff in dem im Rahmen der Erfindung maximal zulässigen Gehaltsanteil angewandt worden ist.

Es wird ein Füllstoffgehalt von etwa 25 bis etwa 90 Volumprozent bevorzugt. Falls der Füllstoff von einer überwiegend teilchenförmigen Beschaffenheit ist, so sind Füllstoffgehalte von etwa 33 bis etwa 67 Volumprozent, bezogen auf die Gesamtmasse, besonders zu bevorzugen. Besteht dagegen das Füllstoffmaterial ausschließlich oder zum Teil aus Fasern, so schwanken die bevorzugten Füllstoffgehalte je nach Größe der Fasern und der bei deren Einbringen in die zusammenhängende Harzphase jeweils eingeschlagenen Verfahrensweise. Werden zum Ausformen des Fertigerzeugnisses Gewebematten oder Wirrfasermatten mit einer Lösung des Harzes durchtränkt, so kann der Füllstoffgehalt sehr hoch sein und kann, bezogen auf die Gesamtmasse, bei 98 Prozent oder noch höher liegen. Verwendet man als Füllstoffmaterial Wirrfasern und werden diese in ein Monomersystem eingebbracht, das zum Polymerisieren in eine Form gegossen werden soll, so muß der Füllstoffgehalt weit geringer sein, wenn die Gießbarkeit der Mischung gewährleistet bleiben soll. Doch muß sich der Füllstoffgehalt auch in diesem Fall auf mindestens 20 Volumprozent belaufen.

Kommt es bei einem aus den erfindungsgemäßen Massen hergestellten Formkörper in besonderem Maße auf hervorragende mechani-

sche Eigenschaften an, so wäre ein Kupplungsmittel als wichtiger Bestandteil einer solchen Masse anzusehen. Kupplungsmittel sind polyfunktionelle Verbindungen, die in ihrer Struktur mindestens eine zur Umsetzung mit Hydroxylgruppen befähigte funktionelle Gruppe sowie mindestens eine weitere Gruppe aufweisen, die zur Umsetzung mit einem Polymeren oder Monomeren, in diesem Fall also mit einem Polyamid oder mit einem Lactammonomeren, befähigt ist. Eine bevorzugte Klasse von Kupplungsmitteln sind die organischen Silane der allgemeinen Formel



werin X ein zur Umsetzung mit einer Hydroxylgruppe befähigter hydrolysierbarer Rest, Y ein Wasserstoffatom oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest, R ein Alkylenrest mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, Z ein zur Umsetzung mit dem Polyamid befähigter Rest, n eine ganze Zahl von 0 bis 1, a eine ganze Zahl von 1 bis 3, b eine ganze Zahl von 0 bis 2, c eine ganze Zahl von 1 bis 3 sind und die Summe von a + b + c gleich 4 ist.

Geeignete Reste X sind beispielsweise ein Halogen, eine Hydroxylgruppe, ein Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Aryloxy-, ein alkoxy substituierter Alkoxyrest wie etwa der β -Methoxyäthoxyrest, ein Alkoxy carbonyl-, Aryloxycarbonyl-, Carbonsäurealkylesterrest und Carbonsäurearylesterrest, vorzugsweise mit 8 oder weniger Kohlenstoffatomen. Als Reste Y kommen in der obigen Formel beispielsweise ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Äthyl-, Vinyl-, Isobutylgruppe oder ein sonstiger einwertiger Kohlenwasserstoffrest in Betracht, vorzugsweise mit 10 oder weniger Kohlenstoffatomen. Die Funktion des Restes Y kann darin bestehen, den Grad der Bindung zwischen dem Polymeren und dem Füllstoff zu modifizieren, die Viskosität der Monomer aufschämmung oder der Polymermischung zu beeinflussen oder die Wärmebeständigkeit des Kupplungsmittels zu verändern. Bei dem Rest R kann es sich um eine beliebige Alkylengruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen handeln; als Beispiele wären hier etwa der Äthylen-, Propylen-, Decylen-, Undecylen- und Octadecylenrest zu nennen. Das Vorhandensein eines solchen Restes R ist indes keineswegs zwingend er-

forderlich, wie ja auch aus der Tatsache hervorgeht, daß der Index n den Wert Null haben kann. So sind beispielsweise vinylsubstituierte Silane wirksame Kupplungsmittel. In diesem Fall ist der Vinylrest, also ein Rest Z, unmittelbar an das Siliciumatom gebunden. Für gewöhnlich ist allerdings zwischen den Rest Z und das Siliciumatom noch ein Rest R mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen in der verbindenden Kette geschaltet. Mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome des Restes R vermag das Kupplungsmittel gleichzeitig auch als Viskositätsverringerndes Mittel zu fungieren. Auch wird häufig die Aktivität des an die Alkylenkette gebundenen Restes Z hierdurch etwas beeinflußt, so daß das chemische Verhalten des Kupplungsmittels in einigen Fällen besser auf die jeweiligen Verfahrensbedingungen abgestimmt werden kann. Der Rest Z kann eine beliebige funktionelle Gruppe sein, die mit einem Polyamid zu reagieren vermag. So kann es sich beispielsweise hierbei um einen Aminorest, einen primären oder sekundären Amidorest, einen Epoxy-, Isocyanat-, Hydroxyl-, Alkoxy-carbonyl-, Aryloxycarbonyl-, Vinyl-, Allylrest oder um ein Halogen wie etwa Chlor oder Brom handeln. Als geeignete Silankupplungsmittel sind beispielsweise zu nennen:

Vinyltriäthoxysilan, $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

Vinyltrimethoxysilan, $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$

Vinylmethyldichlorsilan, $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$

Vinyl-tri-(β -methoxyäthoxy)-silan, $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$

β -(Methyldifluorsilyl)-acrylsäuremethylester,
 $(\text{F})_2\text{CH}_3\text{SiCH}=\text{CHCOOCH}_3$

Methacrylsäure-2-(trimethoxysilyl)-äthylester,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{OOCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

Methacrylsäure-3-(triäthoxysilyl)-propylester,
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{OOCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

Acrylsäure-4-(trichlorsilyl)-butylester,
 $(\text{Cl})_3\text{SiC}_4\text{H}_8\text{OOCC}=\text{CH}_2$

Methacrylsäure-6-(tricyclohexyloxysilyl)-hexylester,
 $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_3\text{SiC}_6\text{H}_{12}\text{OOCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

Methacrylsäure-11-(trimethoxysilyl)-undecylester,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{11}\text{H}_{22}\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

Acrylsäure-18-(triäthoxysilyl)-octadecylester,
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_{18}\text{H}_{36}\text{OOCCH}=\text{CH}_2$

Acrylsäure-18-(triacetoxysilyl)-octadecylester,
 $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{SiC}_{18}\text{H}_{36}\text{OOCCH}=\text{CH}_2$

p-(3-Trimethoxysilylpropyl)-styrol,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$

3-(Triäthoxysilyl)-propylchlorid,
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{Cl}$

11-(Trimethoxysilyl)-undecylbromid,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{11}\text{H}_{22}\text{Br}$

8-(Triäthoxysilyl)-propionsäureäthylester,
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$

ω -(Trimethoxysilyl)-undecylsäuremethylester,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{10}\text{H}_{20}\text{COOCH}_3$

Glycidoxypropyltrimethoxysilan,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$

Trimethoxysilyläthyl-3,4-epoxycyclohexan,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$

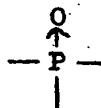
N-Triäthoxysilylpropylamin,
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$

N-Trimethoxysilylpropyl-N-(β -aminoäthyl)-amin,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$

und

N-Trimethoxysilylundecylamin,
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_{11}\text{H}_{22}\text{NH}_2$.

Es können aber auch Kupplungsmittel Verwendung finden,
die anderen Stoffklassen angehören. Polyfunktionelle Verbindungen,
die strukturell ähnlich gegliedert sind wie die obigen Silane und
ähnliche funktionelle Gruppen wie diese aufweisen, bei denen jedoch
ein Phosphoratom oder eine Phenylgruppe, also die Gruppe



909823 / 1114

die Stelle des Siliciumatoms vertritt, sind brauchbare Kupplungsmittel. Einschlägige Beispiele wie ebenso auch eine allgemeine Beschreibung solcher Kupplungsmittel finden sich in der Offenbarung der US-amerikanischen Patentschrift 3 344 107. Brauchbare Kupplungsmittel sind unter anderem gleichfalls auch die Chromkoordinationskomplexe wie beispielsweise die Amminchromichloride und Isocyanatverbindungen wie etwa 3-Hydroxypropylisocyanat, Amineverbindungen wie 5,6-Dihydroxyhexylamin und andere. Zum Stand der Technik liegt ein umfangreiches Material vor, in dem auf verschiedene Möglichkeiten der Behandlung von Füllstoffen zur Erhöhung ihrer Haftung an einer Harzgrundmasse näher eingegangen wird. Alle diese bekannten Behandlungsmittel, die das erforderliche polyfunktionelle Verhalten zeigen, wie es obenstehend beschrieben wurde, können auch im Rahmen der Erfindung eingesetzt werden.

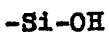
Als Arbeitshypothese kann angenommen werden, daß zwischen dem Polymeren und dem Kupplungsmittel einerseits sowie zwischen dem Kupplungsmittel und dem Füllstoff andererseits chemische Bindungs Kräfte wirksam werden. So liefern diejenigen Kupplungsmittel, die zu solchen Umsetzungen befähigte funktionelle Gruppen aufweisen, Mischungsmassen mit ausgezeichneten Eigenschaften, wohingegen Kupplungsmittel, die dieser funktionellen Gruppen ermangeln, Massen mit eindeutig schlechteren Eigenschaften liefern. Zur Vermittlung des Haftvermögens zwischen dem Polymeren und dem Füllstoff bedarf es zweier Voraussetzungen, wenn die Arbeitshypothese, auf der die Erfindung aufbaut, zutreffend ist. Die erste dieser Voraussetzungen betrifft die Verhältnisse an der Grenzfläche Polymerisat/Kupplungsmittel. Die Haftung zwischen dem Polymeren und dem Kupplungsmittel lässt sich stets dann herbeiführen, wenn ein inniger Kontakt der beiden Stoffkomponenten gewährleistet ist. Als eine in diesem Sinne geeignete Maßnahme hat sich das Durchmischen des Kupplungsmittels und des Füllstoffs mit den polyamidbildenden Monomeren und das anschließende Vernehen einer Polymerisation erwiesen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, ein Kupplungsmittel, einen Füllstoff und ein vorgeformtes Polymeres gründlich miteinander zu vermischen. Auch andere Verfahrensweisen, bei denen der erforderliche Kontakt zwischen dem Polymeren und dem Kupplungsmittel sichergestellt ist,

1808130

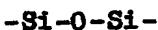
kommen in Betracht. Der Reaktionsmechanismus kann unterschiedlicher Natur sein, so beispielsweise der einer Aminolyse, Alkoholyse, eines Esteraustausches oder einer Alkylierung. Eine Aminolyse kann auf dem Wege einer Umsetzung von Aminogruppen oder unter Beteiligung primärer oder sekundärer Amidgruppen durch einen Amidaustausch mit den Amidgruppen des Polymeren erfolgen. Ein Esteraustausch wäre durch Umsetzung von Estern mit den Amidgruppen des Polymeren möglich. Die Alkylierung kann durch eine Umsetzung erfolgen, bei der eine Äthylenisch ungesättigte Gruppe mit der Amidgruppe des Polymeren reagiert. Eine Alkoholyse kann stattfinden durch Reaktion von Hydroxylgruppen mit einer Amidgruppe. Weitere Möglichkeiten der Umsetzung von Amidgruppen mit anderen funktionellen Gruppen sind gleichfalls bekannt, und es kann in diesem Rahmen darauf zurückgegriffen werden, um denjenigen Grad von Haftung zwischen dem Polymeren und dem Füllstoff zu vermitteln, den die Erfindung voraussetzt. Im Zusammenhang der obigen Ausführungen über die Umsetzung des Polyamids an den funktionellen Gruppen sei bemerkt, daß weder ein Zuendeführen noch auch ein sofortiges Einsetzen der Reaktion erforderlich sein mag. Falls nämlich die im Rahmen der Erfindung erzielbare außerordentlich günstige Wirkung auf ein Abbinden des Polymeren und des Kupplungsmittels durch Nebenvalenzbindungen zurückzuführen wäre, so kann weiterhin angenommen werden, daß möglicherweise auch schon ein Bruchteil der Bindungskräfte, die zwischen dem Polymeren und dem Kupplungsmittel insgesamt zum Tragen gebracht werden können, hinreicht, um der fertigen Masse ebensogute oder doch nahezu ebensogute Eigenschaften zu verleihen, wie sie bei einer vollständig zuendegeführten Reaktion zu erwarten stünden.

Die zweite der vorerwähnten Voraussetzungen für ein gutes Aneinanderhaften des Polymeren und des Füllstoffs betrifft die Grenzfläche Kupplungsmittel/Füllstoff. Füllstoff und Kupplungsmittel können miteinander vereint werden, indem man sie in Abwesenheit oder auch in Gegenwart eines Lösungsmittels für das Kupplungsmittel wie beispielsweise Wasser, Alkohol, Dioxan, Benzol und dergleichen zusammengibt. Vermutlich reagiert die hydrolysierbare Gruppe des Kupplungsmittels mit Hydroxylgruppen, die anhaftend an die alkalischen Oberflächen anorganischer Stoffe gebunden sind. Theoretisch

sind Hydroxylgruppen an den Oberflächen der meisten metallischen und siliciumhaltigen Substanzen vorhanden oder sind zumindest doch leicht an diese anzulagern, so daß eine Ansatzstelle für die Umsetzung mit einer hydrolysierbaren Gruppe eines Kupplungsmittels gegeben ist. Diese Anschauung, die vom Vorhandensein von Hydroxylgruppen an der Oberfläche eines anorganischen Stoffes ausgeht, mag verständlich machen, warum vielen siliciumhaltigen Mineralien als Verstärkungsmitteln der Vorzug zu geben ist und warum darüber hinaus die auf Silicium aufgebauten Kupplungsmittel für eine Verwendung zusammen mit den kieselzsäurehaltigen Mineralien in besonderem Maße bevorzugt werden, da nämlich die Silangruppen $-\text{Si}-(\text{OR})_3$ des Kupplungsmittels mit den Silanolgruppen



des anorganischen Stoffes unter Bildung der sehr stabilen Siloxanbindung



reagieren. Falls die im obigen skizzierte Auffassung ein zutreffendes Bild vermittelt, so würde also in den erfindungsgemäßen Massen eine chemische Bindung des Kupplungsmittels an den anorganischen Stoff herbeigeführt. Ohne Festlegung auf theoretische Erwägungen dieser Art, die nicht als bindend zu betrachten sind, kann jedoch ganz allgemein festgestellt werden, daß das Kupplungsmittel an den anorganischen Stoff gebunden wird, indem man die beiden Stoffkomponenten zusammenbringt. Das Gemisch wird anschließend vorzugsweise getrocknet, was jedoch nicht zwingend erforderlich ist. Man erhält somit also eine Bindung zwischen dem anorganischen Stoff und dem Kupplungsmittel. Die Umsetzung des Füllstoffs mit dem Kupplungsmittel kann gesondert vorgenommen und das Addukt aus Füllstoff und Kupplungsmittel hernach dem Monomeren oder dem vorgeformten Polymeren zugesetzt werden, oder man kann die Reaktion in Gegenwart des Monomeren oder des Polymeren erfolgen lassen, um die Gesamtmasse dann zum Entfernen der flüchtigen Reaktionsprodukte und gegebenenfalls auch zum Entfernen der Lösungsmittel zu trocknen. Vorzugsweise wird das Addukt aus Kupplungsmittel und Füllstoff zur Erhöhung des Verknüpfungsgrades einer Wärmebehandlung bei 50 bis 200°C unterzogen.

Die Menge des zur Behandlung des anorganischen Stoffs eingesetzten Kupplungsmittels ist relativ gering. Schon eine Menge von einem Gramm Kupplungsmittel auf je 1000 Gramm eines Füllstoffmaterials reicht hin, um einer Polymermasse mechanische Eigenschaften zu verleihen, die denen einer einen unbehandelten Füllstoff enthaltenden Polymerisatmasse überlegen sind. Im allgemeinen wurde gefunden, daß Kupplungsmittelmengen in dem Anteilsbereich von 2,0 bis 40,0 Gramm auf je 1000 Gramm des Verstärkungsmittels zu den besten Resultaten führen, was aber nicht ausschließt, daß man auch mit höheren Mengenanteilen arbeiten kann, als es diesem Anteilsbereich entspricht.

Flammenhemmende Stoffe, die für eine Verwendung im Rahmen der Erfindung in Betracht kommen, sind die Oxyde des Antimons, die hochhalogenierten Kohlenwasserstoffe, die Phosphorsäureester mit einwertigen Kohlenwasserstoffresten und Gemische dieser Stoffe. Der Begriff "einwertiger Kohlenwasserstoffrest" dient hier zur Bezeichnung beliebiger einwertiger Kohlenwasserstoffreste als solcher wie auch substituierter einwertiger Kohlenwasserstoffreste. Besonders vorteilhafte Substituenten sind die Halogene, so etwa Chlor und Brom, sowie Hydroxylgruppen. An Beispielen geeigneter Verbindungen sind zu nennen: Antimontrioxyd, Antimontetroxyd, Antimonpentoxyd, Tricresylphosphat, Triphenylphosphat, Dicresylphosphat, Cresyldiphenylphosphonat, Diphenyloctylphosphat, Tri-(dichlorpropyl)-phosphat, Tris-(dibrompropyl)-phosphat, Tributylphosphat, Tris-(*o*-chleräthyl)-phosphat, Bis-(dibrompropyl)-phosphat, Dichlorpropyldivinylphosphat, Perchlorbiclopentadien, halogenierte Diphenyle, Triphenyle und sonstige Polypyhenyle, so etwa Tetrachlordiphenyl und Monobrompentachlortriphenyl, Dichlortoluol, Tetraabrombenzol, *o,o'*-Dichlor-p-xylol, Tetrabromanilin, Trichloranilin, Tetra-chlorhexyldiamin und Dichlorphenyldiisocyanat.

Ein in diesem Rahmen besonders bevorzugtes flammenhemmendes Mittel ist ein Gemisch eines Antimonoxys mit einem halogenierten Kohlenwasserstoff. Die Bestandteile eines solchen Gemisches wirken vielfältig miteinander zusammen. So zeigt sich nämlich einerseits die flammenhemmende Wirkung dieses Gemisches schon dann, wenn man es in einem Mengenanteil einsetzt, der geringer ist, als er bei

Verwendung einer jeden der beiden Stoffkomponenten für sich allein in Frage käme. Andererseits behalten aber auch die durch einen Zusatz des obigen Gemisches modifizierten Polyamidmassen, denen hierdurch eine gute Flammenbeständigkeit verliehen worden ist, ihre mechanischen Eigenschaften in einem durchaus zufriedenstellenden Umfang bei, was bei anderen Polyamidmassen, die ihre Flammfestigkeit der Zugabe einer einzigen Stoffkomponente verdanken, keineswegs der Fall ist.

Soll eine basenkatalysierte Lactampolymerisation in Gegenwart eines als flammenhemmendes Mittel dienenden Stoffes vorgenommen werden, so beschränkt sich die Auswahl des flammenhemmenden Materials auf die Antimonoxyde, die Phosphorsäureester mit nicht-substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffresten und die hochhalogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffe. Mit anderen Worten, hochhalogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe können bei einer in situ vorgenommenen, basenkatalysierten Lactampolymerisation nicht mit befriedigendem Erfolg mitverarbeitet werden. Das gleiche gilt auch für viele Phosphorsäureester mit substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffresten.

Eine besonders bevorzugte Klasse von flammenhemmenden Mitteln bilden diejenigen der obigen Verbindungen, die in ihrer Struktur funktionelle Gruppen aufweisen, die zur Umsetzung mit einem Polyamid oder einem polyamidbildenden Monomeren befähigt sind. Diese funktionellen Gruppen sind die gleichen, wie sie im obigen für das Kupplungsmittel aufgeführt wurden, nämlich ein Amino-, primärer oder sekundärer Amido-, Epoxy-, Isocyanat-, Hydroxyl-, Alkoxycarbonyl-, Aryloxycarbonyl-, Vinyl- oder Allylrest oder ein Halogen. Bevorzugt werden als funktionelle Gruppen der Aminorest, ein Halogen und der Isocyanatrest. Demgemäß sind als flammenhemmende Stoffe Verbindungen wie etwa Tribromanilin und Dichlorpropylisocyanat in besonderem Maße zu bevorzugen.

Die Mengenanteile, in denen das flammenhemmende Mittel jeweils eingesetzt werden muß, um den hier für die Einstufung einer Masse als nichtentflammbar zugrundegelegten Anforderungen gerecht zu werden, können von Fall zu Fall etwas schwanken, je nach dem, welcher Stoff oder welches Stoffgemisch verwendet wird, wie hoch

der Mengenanteil des Füllstoffs ist, welche Größe die Füllstoffteilchen aufweisen, und auch in Abhängigkeit von anderen Faktoren. Im allgemeinen ist das flammenhemmende Mittel in einem Anteil von 2 bis etwa 40 Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge der Polyamid-Harzgrundmasse, einzubringen. Für eine Masse, die einen Anteil von 40 oder 45 Volumprozent Siliciumdioxyd in Form von Quarz mit einer Teilchengröße von 10μ enthält, wird ein Gehaltsanteil des flammenhemmenden Mittels in dem Bereich von etwa 10 bis etwa 35 Prozent, bezogen auf die Polyamidmenge, bevorzugt. Es darf nicht übersehen werden, daß bestimmte flammenhemmende Mittel eine stärkere Wirksamkeit zeigen als andere. So stellt beispielsweise ein im Verhältnis 50 zu 50 angesetztes Gemisch von Antimontrioxyd und chlorierten Di- und Triphenylen, das man in einem Mengenanteil von 25 Prozent der Harzmenge anwendet, in einer Masse mit einem Anteil von 70 Volumprozent eines anorganischen Füllstoffs mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 20μ einen als flammenhemmendes Mittel sehr wirksamen Zusatz dar.

Die Flammwidrigkeit der erfundungsgemäßen Polymermassen kann in einer der exakten Nachprüfung durch Messungen zugänglichen Weise erhöht werden, wenn man hinsichtlich des Feuchtigkeitsgehalts des Probenmaterials für eine Gleichgewichtseinstellung gegen die Luftfeuchtigkeit Sorge trägt. Polyamide neigen zur Wasseraufnahme infolge der Bildung von Wasserstoffbindungen. Der Vorgang ist jedoch etwas langwierig und unterliegt einer Beeinflussung durch den jeweiligen Grad der Luftfeuchtigkeit, wobei auch die verfügbare Oberflächengröße des polymeren Formkörpers eine Rolle spielt. So dauert es bei einer füllstoffhaltigen Polyamidtafel mit einer Stärke von 3,18 mm bei einer Lufttemperatur von 25°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 Prozent für gewöhnlich einige Wochen, bis eine vollständige Gleichgewichtseinstellung gegen die Luftfeuchtigkeit erreicht ist. Die Gleichgewichtseinstellung des Wassergehalts lässt sich beschleunigen, indem man die Probekörper bei erhöhter Temperatur in eine Umgebung hohen Feuchtigkeitsgehalts bringt. Nach einem dreitägigen Eintauchen in siedendes Wasser, worauf man die verstärkten Polyamidmassen anschließend noch einen weiteren Tag der Einwirkung einer normalen atmosphärischen Umgebung aussetzt, ist

die Gleichgewichtseinstellung des Feuchtigkeitsgehalts vollzogen.

Außer den obigen Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Massen noch eine Reihe weiterer Stoffe enthalten. So können Stabilisatoren, Farbstoffe, Farbkörper, Vernetzungsmittel, Formtrennmittel, dispersionsfördernde Mittel und verschiedene andere Stoffe zugesetzt werden, mitunter sogar in beträchtlichen Mengen. Beispielsweise kann es zweckdienlich sein, als dispersionsförderndes und Entformungsmittel ein Tetraalkylorthosilicat in einem nennenswerten Mengenanteil einzubringen, sobald sich der Füllstoffgehalt einem Wert von 80 Volumprozent nähert. Für bestimmte Verwendungszwecke kann es erwünscht sein, eine der durch die Erfindung geschaffenen, polymerisierbaren Mischungen auf eine Gewebe- oder Wirrfasermatte aufzugießen oder in eine solche Matte einzugießen, um in dieser Weise einen Gegenstand herzustellen, der einen außerordentlich hohen Gehalt an anorganischem Material und eine gute Flammfestigkeit aufweist. Auch kann es andererseits erwünscht sein, das polymerisierbare Gemisch in ein brennbares Material ein- oder auf ein solches aufzugießen, um einen harten, haltbaren, feuerbeständigen Gegenstand zu erzeugen. Auch andere Stoffe verschiedener Art können den erfindungsgemäßen Massen zugesetzt werden, um ihre endgültige Erscheinungsform, ihre Formgestalt oder Eignung für bestimmte Zwecke noch wesentlich abzuändern, ohne hierbei das Flammenbeständigkeitsverhalten der Massen nachteilig zu beeinflussen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Massen können unterschiedliche Verfahrensweisen eingeschlagen werden. So kann man beispielsweise ein noch nicht durch Zugabe eines Füllstoffs, Kupplungsmittels oder flammenhemmenden Mittels modifiziertes Polyamidharz mit den erforderlichen Mengen eines erwünschtenfalls mit einem Kupplungsmittel b handelten Füllstoffs und eines flammenhemmenden Mittels in einer Strangpresse oder Spritzgußmaschine durchmischen, um so zu dem erwünschten Produkt zu gelangen. Die Mischungsbestandteile können nacheinander in beliebiger Reihenfolge zugesetzt werden oder man kann sie sämtlich gleichzeitig miteinander vermischen. Auch die Bedingungen bei der Durchführung der Reaktion können von Fall zu Fall stark unterschiedlich sein. Man kann nämlich einerseits die Mischungsbestandteile bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck

durchmischen, zu Tabletten oder Körnchen verformen und diese dann nach einem der üblichen Verformungsverfahren zu Körpern der erwünschten Form weiterverarbeiten oder man kann andererseits die verschiedenen Zusätze unmittelbar vor dem Verarbeitungsvorgang zu einem geschmolzenen Polyamid oder in die Lösung eines Polyamids geben. Eine andere Methode besteht darin, eine beliebige Auswahl der vor- genannten Zusatzstoffe vor dem Auspolymerisieren des Monomersystems in dieses einzubringen. So zum Beispiel kann man das flammenhemmende Mittel, den Füllstoff, das Kupplungsmittel oder sonstige Zu- satzstoffe wie etwa Stabilisatoren, Farbstoffe und Farbkörper so- wohl jeweils einzeln als auch gemeinsam zu dem Monomersystem hinzugeben, das hierauf der Polymerisation unterworfen wird, um dann noch vor dem anschließenden Verformungsvorgang weitere Zusatzstoffe einzubringen. Von einer einzigen, bemerkenswerten Ausnahme abgesehen, kommen in diesem Rahmen zur Herstellung der den Gegenstand der Erfindung bildenden Massen alle Polymerisations- und Verarbeitungs- verfahren in Betracht, die gemeinhin für Polyamide geeignet sind.

Die eine Ausnahme betrifft den Polymerisationsguß von Polyamiden *in situ* durch die basenkatalysierte, im wesentlichen in Abwesenheit von Wasser vorgenommene Polymerisation von Lactamen. Bei einem solchen Polymerisationsvorgang können verschiedene ansonsten brauchbare flammenhemmende Stoffe dem Monomeren vor dem Aus- polymerisieren nicht zugesetzt werden. So hemmt beispielsweise Perchlorbicyclopentadien die Polymerisation in einem solchen Ausmaß, daß die Herstellung brauchbarer Produkte nicht möglich ist. Indes hat aber der Polymerisationsguß von Fertigerzeugnissen unmittelbar aus einem Gemisch leicht zu handhabender Mischungsbestandteile ent- schiedene Vorteile für sich, die in der Unkompliziertheit und Wirt- schaftlichkeit des Verfahrens liegen.

Mit einem weiteren Merkmal betrifft die Erfindung ein Ver- fahren zur Herstellung der erfundungsgemäßen flammenhemmenden Mas- sen. Das Verfahren umfaßt im einzelnen das Bereiten eines Gemisches mit einem Gehalt an einem monomeren Lactam, an mindestens etwa 20 Volumprozent eines anorganischen Füllstoffmaterials und, bezogen auf die Lactammenge, an etwa 2 bis etwa 40 Gewichtsprozent eines flammenhemmenden Stoffes, bei dem es sich um ein Antimonoxyd, einen

hochhalogenierten aromatischen Kohlenwasserstoff, einen Phosphorsäureester mit einwertigen Kohlenwasserstoffresten oder um eine Mischung dieser Stoffe handelt, sowie die Durchführung einer basenkatalysierten, im wesentlichen in Abwesenheit von Wasser vorgenommenen Polymerisation des in dem Gemisch enthaltenen Lactams. Die Polymerisation wird jeweils nach einem der üblichen, nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren durchgeführt. Polymerisationsdauer und -temperaturen, Katalysatoren, Initiatoren, Reglersubstanzen und sonstige Zusatzstoffe sind eingehend in den US-amerikanischen Patentschriften 3 017 391, 3 017 392, 3 018 273 und 3 028 369 sowie in der schwebenden deutschen Patentanmeldung 1694 629.5 vom 24. Juni 1967 beschrieben. In einer bevorzugten Ausführungsform arbeitet man häufig mit einer Polymerisationstemperatur von etwa 140 bis etwa 200 °C und einer Polymerisationsdauer von etwa einer bis etwa 10 Minuten oder länger, je nach der Beschaffenheit und Menge des verwendeten Katalysators und Initiators. Zu den bevorzugten Katalysatoren gehören die Alkalimetalllactame, wie beispielsweise Natriumcaprolactam, und die Grignardverbindungen, wie etwa Äthylmagnesiumbromid. Bevorzugte Initiatoren sind unter anderem die Acyllactame, beispielsweise Acetylcaprolactam, und die organischen Isocyanate, so etwa Phenylisocyanat und Tolyldiisocyanat. Die verfahrenstechnisch geeigneten und bevorzugten Anteilsbereiche der sonstigen Mischungsbestandteile sind ähnlich den im obigen für die Polyamidgemische erwähnten. Eine geeignete Verfahrensweise zur Herstellung flammenhemmender, verstärkter Polyamidmassen beruht darauf, zunächst das Lactammonomere, den Füllstoff, die flammenhemmenden Stoffe und erwünschtenfalls auch ein Vernetzungsmittel, ein Formtrennmittel, einen Stabilisator oder sonstige Zusatzstoffe durchzumischen. Am wirksamsten kann das Durchmischen erfolgen, wenn das Lactam im geschmolzenen Zustand vorliegt. Arbeitet man mit hohen Füllstoffgehalten, beispielsweise mit einem solchen von 35 oder 48 Volumprozent oder mit einem noch höheren, so kann es ratsam sein, die einzelnen Bestandteile in der soeben genannten Reihenfolge einzubringen, um sie wirksam zu dispergieren. Nach einem gründlichen Durchmengen wird das Gemisch zum Austreiben des Wassers oder sonstiger flüchtiger Stoffe auf etwa 110 bis 120 °C erhitzt, wobei man die

1808130

Temperatur jedoch unter 160°C hält. Zum Entfernen dieser Stoffe kann hierbei ein Vakuum angelegt werden. In der Temperaturlösung des Gemisches geht man dann auf eine Temperatur oberhalb des Lactamschmelzpunkts, für ξ -Caprolactam also auf etwa 100°C, und gibt den Polymerisationskatalysator hinzu. Falls eine Grignardverbindung benutzt wird, so hält man die Temperatur des Gemisches bei etwa 100°C, damit sich das bei der Umsetzung der Grignardverbindung mit dem monomeren Lactam gebildete Alkan verflüchtigen kann. Nach der Zugabe des Katalysators und erforderlichenfalls nach dem Entfernen der flüchtigen Reaktionsprodukte bringt man den Aktivator oder Initiator in das Gemisch ein. Verwendbar ist dabei jeder der für basenkatalysierte Lactampolymerisationen geeigneten Aktivatoren. So kann es sich hierbei zum Beispiel um Kohlenmonoxyd, Acetylcaprolactam, Diisopropylcarbodiimid, Dicyclohexylcarbodiimid und N,N-Diphenylcyanamid handeln. Andere geeignete Aktivatoren sind diejenigen Lactame, bei denen an die Imidogruppe eine heterocyclische Komponente mit 1 bis 3 Heteroatomen gebunden ist, wobei es sich bei mindestens einem der Heteroatome um ein Stickstoffatom handelt und die Imidogruppe des Lactams an ein Kohlenstoffatom im heterocyclischen Ring gebunden ist, dessen Stellungsanordnung eine solche ist, daß der Stickstoff der Imidogruppe und der Stickstoff des Heteroringes durch konjugierte Kohlenstoffatome in einer ungeraden Zahl miteinander verknüpft sind. Als Beispiele für Aktivatoren dieser Stoffklasse wären N-(2-Pyridyl)- ξ -caprolactam, N-(4-pyridyl)- ξ -caprolactam, Tris-N-(2,4,6-triazino)- ξ -caprolactam und N-(2-pyrazinyl)- ξ -caprolactam zu nennen. Diese Aktivatoren können durch die Umsetzung eines Lactams mit Verbindungen wie 2-Chlorpyridin, 4-Brompyridin, 2-Brompyrazin, 2-Methoxypyridin, 2-Methoxypyrazin, 2,4,6-Trichlor-s-triazin, 2-Brom-4,6-dichlor-s-triazin und 2,4-Dimethoxy-6-chlor-s-triazin in situ gebildet werden. Andererseits kann aber der Aktivator auch schon vor dem Katalysator hinzugegeben werden. Unabhängig davon, welche Verfahrensweise man befolgt, muß jedoch bei den meisten dieser Stoffzusammenstellungen die Temperatur unter 140°C gehalten werden, vorzugsweise sogar unter 120°C, sobald in dem Gemisch das Monomere, der Aktivator und der Katalysator miteinander vereint sind, um ein zu rasches Auspolymerisieren des Gemisches vor dem Gießvorgang zu verhindern. Bei einigen Katalysator-

809823 / 1114

Aktivator-Systemen, wie beispielsweise bei dem System Alkylmagnesiumchlorid/Acetylcaprolactam, muß man mit der Temperatur sogar noch weiter heruntergehen, nämlich bis unter 80°C, um der Polymerisation entgegenzuwirken. Auch ist es bei Anwendung eines sehr reaktionsfähigen Katalysator-Aktivator-Systems angezeigt, die Zeitspanne zwischen der Zugabe der Katalysator-Aktivator-Masse und dem Gieß- oder Verformungsvorgang bei der Verarbeitung des Gemisches nach Möglichkeit zu verkürzen. Nach dem gründlichen Durchrühren des Gemisches und der Einstellung eines Gleichgewichts wird das Gemisch in eine gesondert vorgewärmte Form gegossen und bei einer Temperatur etwa vom Schmelzpunkt des Lactams bis hinauf zu ungefähr 250°C, vorzugsweise aber bei etwa 140 bis etwa 200°C auspolymerisiert. Die Polymerisationszeitdauer kann von Fall zu Fall Schwankungen unterliegen und braucht sich mitunter nur über eine Zeitspanne von einer Minute oder noch weniger zu erstrecken, kann aber auch eine Stunde oder mehr betragen, wobei für gewöhnlich bei den meisten der bevorzugten Katalysator-Aktivator-Systemen eine Zeit von 2 oder 3 Minuten bis zu etwa 10 Minuten erforderlich ist. Doch lassen sich zufriedenstellende Ergebnisse aber natürlich auch beim Einhalten anderer Zeitspannen und Polymerisationstemperaturen erzielen, die einen gleichen oder nahezu gleichen Erfolg verbürgen.

Ist der Füllstoff mit einem Kupplungsmittel vorbehandelt, so läßt sich auch ohne weitere Behandlung mit einem Kupplungsmittel ohne weiteres eine rasche Polymerisation herbeiführen. In Abwesenheit eines Kupplungsmittels wirkt der Füllstoff normalerweise im Sinne einer Verlangsamung oder Hemmung des Polymerisationsvorgangs, und zwar ganz besonders dann, wenn er einen hohen Anteil an absorbiertem oder anhaftendem Wasser enthält. Eine bevorzugte Methode der Anwendung eines Kupplungsmittels im Rahmen eines basenkatalysierten Polymerisationsvorgangs besteht darin, daß man es mit dem Füllstoff zusammenbringt, bevor der Polymerisationskatalysator und der Initiator hinzugegeben werden.

Zur Erzielung eines raschen Polymerisationsablaufs ist es häufig erwünscht, auf andere Maßnahmen zurückzugreifen, falls nicht mit einem Kupplungsmittel gearbeitet wird. In diesem Sinne geeignete Maßnahmen sind unter anderem ein drei- oder vierständiges

Erhitzen des Füllstoffs auf 300 bis 1000°C, die Verwendung einer überschüssigen Menge Katalysator oder Initiator oder das Einbringen einer Reihe anderer Stoffe, die mit den Hydroxylgruppen an der Oberfläche des Füllstoffs zu reagieren vermögen, so daß man hierdurch Produkte erhält, welche die Polymerisation nicht hemmen. Auch in diesem Fall ist es zu bevorzugen, die außer dem Katalysator oder Initiator sonst noch vorgesehenen chemischen Zusatzstoffe, die an den Oberflächen der Füllstoffteilchen zur Umsetzung gebracht werden sollen, schon im Voraus mit dem Füllstoff reagieren zu lassen, also noch vor Zugabe des Katalysators oder Initiators.

Außer dem obigen Polymerisationsverfahren kommen wohlweise noch etliche andere Methoden zur Polymerisation *in situ* in Frage. Beispielsweise kann etwa die Zugabe des flammenhemmenden Mittels oder des Füllstoffs zu der Polymerisationsmischung bis zu einem Zeitpunkt unmittelbar vor dem Gießvorgang hinausgezögert werden. Statt die Mischung in eine geschlossene, stationäre Form zu gießen, kann man sie auf ein bewegtes Band oder in eine Schleuderform gießen. Auch noch andere der dem Fachmann bekannten Verfahrensweisen kommen in Betracht.

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele, in denen auf die bevorzugten Massen, die Herstellungsmethoden und auf einige der im Rahmen der Erfindung erzielbaren Verteile näher eingegangen wird, dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Mengenanteile sind hierbei in Gewichtsteilen ausgedrückt, sofern im einzelnen nicht anderweitige Feststellungen getroffen werden.

Ausführungsbeispiel 1

Zu 550 Teilen geschmolzenem ϵ -Caprolactam gibt man 2870 Teile Flintschrot, 1170 Teile Siliciumdioxid in Form von Quarz, 12 Teile 3-Triäthoxysilylpropylamin und 45 Teile Antimentrioxyd. Die Mischungsbestandteile werden gründlich dispergiert und das Gemisch wird zum Entfernen flüchtiger Reaktionsprodukte im Vakuum auf 160°C erhitzt. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis 50 Teile Caprolactam ausgetrieben sind. Das Gemisch wird dann mit einer Menge Tolyldiisocyanat versetzt, die hinreicht, um auf jedes Mol Capro-

909823 / 1114

laetam 9 Millilol des Isocyanats entfallen zu lassen. Das Gemisch wird drei oder vier Minuten im Vakuum auf 140°C erhitzt, wosach das Vakuum gelöst und 135 Teile 1,2,4,5-Tetrabrombenzol hinzugegeben werden. Nach dem Dispergieren des Tetrabrombenzols versetzt man das Gemisch mit Ethylmagnesiumbromid in einem Mengenanteil, bei dem auf jedes Mol Caprolactam 7 Millilol der Grignardverbindung entfallen. Es wird für zwei oder drei Minuten ein Vakuum angelegt und das Gemisch wird hierauf in eine 3,18 Millimeter starke Tafelform gegeben, die auf 150°C vergewärmt ist. Die Form wird zehn Minuten auf dieser Temperatur gehalten und dann geöffnet, wosach man ein festes, auspolymerisiertes Produkt mit einem Nullstoffgehalt von 77 Volumenprozent verliegen hat.

Die Prüfung der Flammwidrigkeit wird in der nachstehend beschriebenen Weise vorgenommen. Es werden zunächst Probekörper der Abmessungen $76,2 \times 12,7 \times 3,1$ mm zurechtgeschnitten und an einem zugfreien Ort in senkrechter Anerdnung aufgehängt. Der innere Kegel einer Bunsenbrennerflamme wird auf eine Höhe von 12 Millimetern eingestellt und für die Zeitspanne von 10 Sekunden (erste Erhitzungsphase) in einem Winkel von 20° gegen die Vertikale an die untere Randkante des Probekörpers herangeführt. Die Flamme wird entfernt und nach einer Zeitspanne von weiteren 30 Sekunden erneut für eine Zeitspanne von 10 Sekunden (die zweite Erhitzungsphase) an die Probe herangeführt.

Die nach der Verfahrensweise des Ausführungsbeispiels I hergestellten Massen entflammen während der ersten Erhitzungsphase nicht, wohl aber während der zweiten.

Probekörper aus Massen, die gemäß der Verfahrensweise des Ausführungsbeispiels I hergestellt sind, werden in Bezug auf ihren Wassergehalt in einen Gleichgewichtszustand gebracht, indem man sie 72 Stunden in niedendes Wasser eintaucht. Die Proben, deren Wassergehalt in dieser Weise auf einen Gleichgewichtswert eingestellt worden ist, entflammen auch im Verlauf der zweiten Erhitzungsphase nicht.

809823/1114

Ausführungsbeispiel 2

Es wird die Verfahrensweise des Ausführungsbeispiels 1 befolgt, wobei der Polymerisationsmischung jedoch weder Antimetrinoxid noch Tetrabrombenzol zugesetzt wird. Die Probekörper fangen schon während der ersten Erhitzungsphase Feuer und zwar sowohl dann, wenn ihr Wassergehalt zuver auf den Gleichgewichtswert eingestellt wurde, als auch dann, wenn dies nicht der Fall war.

Ausführungsbeispiel 3

Es wird die im Ausführungsbeispiel 1 beschriebene Verfahrensweise befolgt, wobei jedoch anstelle der Mischung aus Flintschrot und Siliciumdioxid 250 Teile eines Siliciumdioxyds mit einer Siebfeinheit entsprechend dem US-Standardsieb mit 325 Maschen je Zoll (0,045 mm) eingesetzt werden. Weiterhin kommen statt des Brennbenzols 175 Teile einer handelsüblichen chlorierten Polyphenylmasse in Anwendung. Die fertige Masse enthält 17 Volumprozent an anorganischem Füllstoffmaterial. Die Probekörper entflammen leicht schon während der ersten Erhitzungsphase, wobei es keinen Unterschied macht, ob eine Einstellung des Wassergehalts auf den Gleichgewichtswert vorgenommen wurde oder nicht.

Ausführungsbeispiel 4

Es wird wie im Ausführungsbeispiel 3 verfahren, wobei aber statt einer Menge von 250 Gramm Siliciumdioxid eine solche von 350 Gramm verwendet wird. Die schließlich gebildete Masse enthält 21 Volumprozent Füllstoff. Bei der Prüfung des Flammwidrigkeitsverhältnis entflammen die trockenen Proben zwar während der ersten Erhitzungsphase noch nicht, wohl aber während der zweiten. In ganz ähnlicher Weise entflammen auch die in bezug auf ihren Wassergehalt in einen Gleichgewichtszustand gebrachten Proben während der ersten Erhitzungsphase nicht. In der zweiten Phase entflammen sie.

Ausführungsbeispiel 5

Zu 500 Teilen eines handelsüblichen, trockenen, in Tablettenform vorliegenden Polyhexamethylenadipinsäureamids gibt man 1700
909823/1114

Teile eines im Verhältnis von 75 zu 25 angesetzten Gemisches von Wellastonit und gehackten Glasfasern sowie 150 Teile 2,4,5,6-Tetrabromanilin. Die trockene Mischung wird durch Strangpressen bei einer Temperatur von 260 bis 265°C auf einer üblichen Spritzmaschine zu einem Strang mit einem Durchmesser von 3,2 mm verarbeitet. Die fertige Masse enthält 55 Volumenprozent Füllstoff. Durch Spritzguss hergestellte Probekörper widerstehen der Entflammung während der ersten Erhitzungsphase, entflammen jedoch in der zweiten. Nach Einstellung des Wassergehalts auf den Gleichgewichtswert widerstehen sie der Entflammung auch während der zweiten Erhitzungsphase.

Ausführungsbeispiel 6

Es wird genau wie im Ausführungsbeispiel 5 verfahren, wobei lediglich die Zugabe von Tetrabromanilin unterbleibt. Die Probekörper entflammen leicht schon während der ersten Erhitzungsphase, ohne jeglichen Unterschied, ob zuvor eine Einstellung des Wassergehalts auf den Gleichgewichtswert vorgenommen wurde oder nicht.

Ausführungsbeispiel 7

Zu 500 Teilen eines im Verhältnis 75 zu 25 angesetzten Gemisches von Polycaprelactam und Polylauryllactam gibt man 1000 Teile eines calcinierten Kaelintons, der mit einer Menge von 4 Teilen 3-Triäthoxysilylpropylamin vorbehandelt ist. Eine Menge von 50 Teilen Antimentrioxyd und 100 Teilen Tricresylphosphat wird gleichfalls hinzugegeben. Das Gemisch wird in der im Ausführungsbeispiel 5 beschriebenen Weise auf einer Strangpresse verarbeitet, wobei man eine Masse mit einem Füllstoffgehalt von 45 Volumenprozent erhält. Sowohl diejenigen Proben, bei denen der Wassergehalt auf den Gleichgewichtswert eingestellt worden ist, als auch die Proben, bei denen dies nicht der Fall ist, sind in der ersten wie auch in der zweiten Erhitzungsphase nicht zum Entflammen zu bringen.

Ausführungsbeispiel 8

Zu 500 Teilen Polyhexamethylenadipinsäureanid gibt man 40 Teile Antimentrioxyd und 160 Teile einer chlorierten Polyphenylver-

909823/1114

BAD ORIGINAL

bindung hinzu. Die Mischung wird zur Prüfung des Flammwidrigkeitsverhaltens zu 3,2 mm starken Tafeln extrudiert. Die Probekörper entflammen leicht schon während der ersten Erhitzungsphase, wobei es belanglos bleibt, ob zuvor eine Einstellung des Wassergehalts auf den Gleichgewichtswert vorgenommen wurde oder nicht.

Ausführungsbeispiel 9

Es wird wie im Ausführungsbeispiel 8 verfahren, wobei aber statt des Polyhexamethylenadipinsäureamids in diesem Fall Polycaprolactam verwendet wird. Sowohl diejenigen Probekörper, bei denen zuvor der Wassergehalt auf den Gleichgewichtswert eingestellt wurde, als auch andere Probekörper, bei denen dies nicht der Fall war, entflammen leicht bereits während der ersten Erhitzungsphase.

Ausführungsbeispiel 10

Zu 500 Teilen Polyhexamethylenadipinsäureamid gibt man 4500 Teile Siliciumdioxyd in Form eines Quarzes mit einer Siebfeinheit entsprechend dem US-Standardsieb mit 325 Maschen je Zell (0,045 mm), der mit 20 Teilen 3-Triäthoxysilylpropylamin vorbehandelt ist. Die Mischung wird zu 3,2 mm starken Tafeln extrudiert, deren Füllstoffgehalt sich auf 78 Volumprozent beläuft. Sowohl diejenigen Probekörper, deren Wassergehalt zuvor auf den Gleichgewichtswert eingestellt wurde, als auch diejenigen, bei denen dies nicht der Fall war, entflammen leicht schon während der ersten Erhitzungsphase.

Ausführungsbeispiel 11

Zu 525 Teilen geschmolzenem γ -Caprolactam gibt man 100 Teile eines im Verhältnis 50 zu 50 angesetzten Gemisches von Wollastonit und einem calcinierten Kaolinton, das mit einer Menge von 4 Teilen 11-Trimethoxysilylundecylsäuremethylester vorbehandelt wurde. Die Aufschämmung des Monomeren und des Füllstoffs wird je Mol des vorhandenen Caprolactams mit 10 Millimol Tolyliendiisocyanat sowie mit 50 Teilen Antimontrioxyd und 90 Teilen Tris-(dibrompropyl)-phosphat versetzt. Nach einem 15 Minuten andauernden gründlichen

Durchmischen bei 130°C, wobei ein Vakuum angelegt war und wobei während dieser Zeitspanne 25 Teile Caprolactam übergingen, werden 11 Millimol Natriumcaprolactam zugesetzt und das Gemisch wird in eine 3,2 mm starke Tafelform gegossen, die auf 175°C vorgewärmt ist. Die Form wird bis zu einem Zeitpunkt 10 Minuten nach dem Gießvorgang auf dieser Temperatur gehalten, worauf man sie abkühlen lässt. Das auspolymerisierte Produkt wird zur Prüfung seines Flammwidrigkeitsverhaltens in Probekörper zerschnitten. Die trockenen Probekörper widerstanden der ersten Erhitzungsphase und entflammt während der zweiten. Probekörper, die hinsichtlich ihres Wassergehalts einer Gleichgewichtseinstellung unterworfen worden waren, widerstanden der Entflammung in beiden Erhitzungsphasen.

Ausführungsbeispiel 12

Es wird wie im Ausführungsbeispiel 11 verfahren, wobei jedoch anstelle des Tris-(dibrompropyl)-phosphats eine Menge von 90 Teilen Perchlorbicyclopentadien eingesetzt wird. Beim Öffnen der Form nach Ablauf der Polymerisationszeitspanne findet man ein unvollständig auspolymerisiertes Produkt vor.

Ausführungsbeispiel 13

Es wird wie im Ausführungsbeispiel 11 verfahren, wobei aber anstelle des Tris-(dibrompropyl)-phosphats eine Menge von 90 Teilen Monobrompentachlortriphenyl in Anwendung kommt. Bei der Prüfung des Flammwidrigkeitsverhaltens widerstanden die hinsichtlich ihres Wassergehalts einer Gleichgewichtseinstellung unterworfenen Probekörper wie ebenso auch diejenigen Probekörper, bei denen dies nicht der Fall war, während beider Erhitzungsphasen der Entflammung.

Ausführungsbeispiel 14

Zu 500 Teilen Polyhexamethylenadipinsäureamid gibt man 900 Teile eines Granats mit einer Siebfeinheit entsprechend dem US-amerikanischen Standardsieb mit 325 Maschen je Zoll (0,045 mm), 4 Teile Triäthoxysilylpropylamin, 10 Teile Antimontrioxyd und 30 Teile einer handelsüblichen chlorierten Polyphenylverbindung. Das

Gemisch wird zur Vornahme der Prüfung zu 3,2 mm starken Tafeln extrudiert. Sowohl die hinsichtlich ihres Wassergehalts auf einen Gleichgewichtswert eingestellten Probekörper als auch diejenigen, bei denen diese Gleichgewichtseinstellung nicht vorgenommen worden war, widerstehen der ersten Erhitzungsphase und entflammen während der zweiten.

Die Prüfergebnisse sind untenstehend tabellarisch zusammengefaßt. Für die Einstufung des Flammwidrigkeitsverhaltens wurde hierbei der folgende Schlüssel benutzt:

- 0 = der Probekörper entflammte während der ersten Erhitzungsphase;
- 1 = der Probekörper entflammte zwar während der ersten Erhitzungsphase nicht, wohl aber während der zweiten;
- 2 = der Probekörper entflammte in keiner der beiden Erhitzungsphasen.

Tabelle 1

Polymermasse des Ausfüh- rungsbeispiels Nr.	Füllstoff- gehalt in Volum-%	Gehalt an flammens- hemmendem Mittel in der Harz- phase	Einstellung des Wasser- gehalts auf Mittel in den Gleich- gewichts- wert	Flammwidrig- keitsverhal- ten
1	77	35	nein ja	1 2
2	77	0	nein ja	0 0
3	17	35	nein ja	0 0
4	21	35	nein ja	1 1
5	55	30	nein ja	1 2
6	55	0	nein ja	0 0
7	45	30	nein ja	2 2
8	0	40	nein ja	0 0
9	0	40	nein ja	0 0
10	78	0	nein ja	0 0
11	45	24	nein ja	1 2
12	45	24	Probe unvollständig poly- merisiert, nicht geprüft	
13	45	24	nein ja	2 2
14	36	8	nein ja	1 1

Die für die Massen 2 und 10 aufgeführten Prüfergebnisse lassen erkennen, daß hohe Füllstoffgehalte als solche die Flammenbeständigkeit der Polyamidmassen in einer der Überprüfung zugänglichen Weise nicht zu erhöhen vermögen. Die für die Massen 8 und 9 ermittelten Prüfergebnisse zeigen an, daß auch selbst hohe Anteile an

1808130

flammenhemmenden Mitteln allein nicht geeignet sind, Polyamide flammfest zu machen. Bei einem Vergleich der Angaben für die Massen 1 und 2 ergibt sich, daß die Zusammenstellung eines Füllstoffs mit einem flammenhemmenden Mittel eine gute Flammenbeständigkeit verbürgt. Aus den für die Masse 3 gemachten Angaben geht hervor, daß ein Anteil von weniger als 20 Volumprozent Füllstoff selbst bei Zugabe eines flammenhemmenden Mittels einer Polyamidmasse nicht in nachweisbarem Umfang Flammfestigkeiteigenschaften zu verleihen vermag. Die Flammenbeständigkeit der Masse 4, die etwas über 20 Volumprozent Füllstoff enthält, ist demgegenüber nachprüfbar gewährleistet. Die für die Masse 5 erhaltenen Prüfergebnisse lassen den Wert eines abgedrehten Herstellungsverfahrens für flammenbeständige Polyamidmassen hervortreten. Die Angaben für die Masse 6 lassen allerdings erkennen, daß die Zugabe eines flammenhemmenden Mittels auch dann erforderlich ist, wenn die Polyamidmasse nach der Verfahrensweise des Ausführungsbeispiels 5 hergestellt wird. Aus den Angaben zum Ausführungsbeispiel 7 ist zu entnehmen, daß die Verfahrensweise des Ausführungsbeispiels 5 auch bei Verwendung andersartiger Polyamide befolgt werden kann. Die Angaben für die Massen 11, 13 und 14 zeigen die Möglichkeiten der Verwendung unterschiedlicher flammenhemmender Mittel und lassen deren jeweilige Eignung erkennen. Die Angaben für die Masse 12 unterstreichen die Tatsache, daß flammenhemmende Mittel bestimmter Art für Polyamide, die im Zuge einer basenkatalysierten, im wesentlichen in Abwesenheit von Wasser vorgenommenen Polymerisation eines Lactams herzustellen sind, nicht verwendet werden können. Die Massen 1, 3, 4, 11, 13 und 14 können demgegenüber als typische Beispiele solcher Produkte gelten, die flammenhemmende Mittel enthalten, welche im Rahmen einer basenkatalysierten, im wesentlichen in Abwesenheit von Wasser in situ vorgenommenen Lactampolymerisation mit gutem Erfolg eingesetzt werden können.

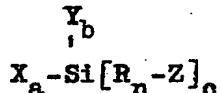
909823/1114

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Flammenbeständige Polymermasse, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Polyamid, an mindestens 20 Volumprozent eines anorganischen Füllstoffs und an etwa 2 bis etwa 40 Gewichtsprozent, bezogen auf die Polyamidmenge, eines flammenhemmenden Stoffes, bei dem es sich um Antimonoxyd, einen hochhalogenierten Kohlenwasserstoff, einen Phosphorsäureester mit einwertigen Kohlenwasserstoffresten oder um Gemische dieser Stoffe handelt.
2. Polymermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polyamid um ein Polylactam handelt.
3. Polymermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polyamid um Polycaprolactam handelt.
4. Polymermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polyamid um Polyhexylmethylenadipinsäureamid handelt.
5. Polymermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polyamid um ein Mischpolymerisat handelt, das zu mindestens 50 Gewichtsprozent aus periodisch wiederkehrenden Polyamideinheiten besteht.
6. Polymermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polyamid um ein Polymerisatgemisch handelt, das zu mindestens 50 Gewichtsprozent aus Polyamidharzen besteht.
7. Polymermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff in einem Gehaltsanteil von etwa 25 bis etwa 90 Volumprozent, bezogen auf die Gesamtmasse, vorhanden ist.
8. Polymermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der flammenhemmende Stoff in einem Mengenanteil von etwa 10 bis etwa 35 Gewichtsprozent, bezogen auf die Polyamidmenge, vorhanden ist.
9. Polymermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem flammenhemmenden Stoff um ein Gemisch von Antimonoxyd und einem hochhalogenierten Kohlenwasserstoff oder einem Phosphorsäureester mit einwertigen Kohlenwasserstoffresten handelt.
10. Polymermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der flammenhemmende Stoff in seiner Struktur funktionelle Gruppen aufweist, die zur Umsetzung mit einem Polyamid oder einem polyamidbildenden

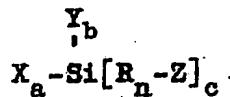
Monomeren befähigt sind.

11. Polymermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem flammenhemmenden Stoff um ein Gemisch von Antimonoxyd und einer halogenierten Polyphenylverbindung handelt.
12. Polymermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem flammenhemmenden Stoff um ein Gemisch von Antimonoxyd und Tribromanilin handelt.
13. Polymermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem flammenhemmenden Stoff um ein Gemisch von Antimonoxyd und Tetrabromanilin handelt.
14. Polymermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem flammenhemmenden Stoff um ein Gemisch von Antimonoxyd und Tetrabrombenzol handelt.
15. Polymermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem flammenhemmenden Stoff um ein Gemisch von Antimonoxyd und Tricresylphosphat handelt.
16. Polymermasse nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Kupplungsmittel.
17. Polymermasse nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Kupplungsmittel um ein organisches Silan der Formel



handelt, worin X ein zur Umsetzung mit einer Hydroxylgruppe befähigter hydrolysierbarer Rest, Y ein Wasserstoffatom oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest, R ein Alkylenrest mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, Z ein zur Umsetzung mit dem Polyamid befähigter Rest, n eine ganze Zahl von 0 bis 1, a eine ganze Zahl von 1 bis 3, b eine ganze Zahl von 0 bis 2, c eine ganze Zahl von 1 bis 3 sind und die Summe von a + b + c gleich 4 ist.

18. Flammenbeständige Polymermasse, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Polyamid-Homopolymeren, an etwa 25 bis etwa 90 Volumprozent eines anorganischen Füllstoffs, an einem als Kupplungsmittel geeigneten organischen Silan der Formel



worin X ein zur Umsetzung mit einer Hydroxylgruppe befähigter hydrolysierbarer Rest, Y ein Wasserstoffatom oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest, R ein Alkylenrest mit 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, Z ein zur Umsetzung mit dem Polyamid befähigter Rest, n eine ganze Zahl von 0 bis 1, a eine ganze Zahl von 1 bis 3, b eine ganze Zahl von 0 bis 2, c eine ganze Zahl von 1 bis 3 sind und die Summe von a + b + c gleich 4 ist, und an etwa 10 bis etwa 35 Gewichtsprozent, bezogen auf die Polyamidmenge, eines flammenhemmenden Stoffes, bei dem es sich um ein Gemisch von Antimonoxyd und einem hochhalogenierten Kohlenwasserstoff oder einem Phosphorsäureester mit einwertigen Kohlenwasserstoffresten handelt.

19. Verfahren zur Herstellung einer flammenbeständigen Polymermasse, gekennzeichnet durch die Bereitung einer ein monomeres Lactam, mindestens etwa 20 Volumprozent eines anorganischen Füllstoffs und, bezogen auf die Lactammenge, etwa 2 bis etwa 40 Gewichtsprozent eines flammenhemmenden Stoffes enthaltenden Mischung, wobei es sich bei dem flammenhemmenden Stoff um Antimonoxyd, einen hochhalogenierten aromatischen Kohlenwasserstoff, einen Phosphorsäureester mit einwertigen Kohlenwasserstoffresten oder um ein Gemisch dieser Stoffe handelt, und die Durchführung einer basenkatalysierten, im wesentlichen in Abwesenheit von Wasser vorgenommenen Polymerisation des in der Mischung enthaltenen Lactams.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Lactam um ϵ -Caprolactam handelt.
21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff mit einem Kupplungsmittel zusammengebracht wird, bevor man den Füllstoff mit einem Katalysator oder Initiator für die Lactampolymerisation zusammenbringt.